

DOCKET NO.: 263678US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroyuki OHASHI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/08135

INTERNATIONAL FILING DATE: June 26, 2003

FOR: INORGANIC SHORT FIBER AGGREGATE FOR HOLDING MATERIAL, ITS
 PRODUCTION PROCESS AND HOLDING MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
 Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
 the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-190348	28 June 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
 International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/08135. Receipt of the certified
 copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
 acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
 OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
 MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Norman F. Oblon
 Attorney of Record
 Registration No. 24,618
 Surinder Sachar
 Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
 Fax No. (703) 413-2220
 (OSMMN 08/03)

PCT/JP03/08135

16.07.03

Rec'd PCT/PTO

23 DEC 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 6月28日

出願番号
Application Number: 特願2002-190348
[ST. 10/C]: [JP2002-190348]

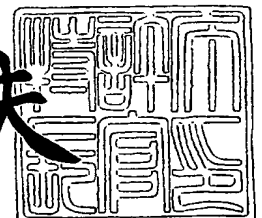
出願人
Applicant(s): 電気化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A099810

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/28
B01J 35/04

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県西頸城郡青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学
工業株式会社 青海工場内

【氏名】 大橋 寛之

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県西頸城郡青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学
工業株式会社 青海工場内

【氏名】 斎藤 智夫

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県西頸城郡青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学
工業株式会社 青海工場内

【氏名】 藤 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000003296

【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社

【代表者】 晝間 敏男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 028565

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 保持材用無機質短繊維集積体とその製造方法及び保持材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成がアルミナ成分74～86質量%、シリカ成分26～14質量%、鉍物組成がムライト5～60質量%を含む無機質短繊維の集積体からなり、該集積体の平均繊維径が2～8 μ mで、本数の99%以上（100%を含む）が繊維径1.5～15 μ mの繊維で構成されており、比表面積が10m²/g以下であることを特徴とする保持材用無機質短繊維集積体。

【請求項2】 集積体50gを直径80mm×深さ150mmのステンレス製円筒容器に入れ、その上面に蓋をして圧力をかけていき、20MPaに達したら解放して、圧碎された無機質短繊維集積体の水簸分級を行ったときに、回収される繊維等の固形物が、水の流量0.50l/minのときが10質量%以下、流量1.38l/minのときが5質量%以下、流量5.54l/minのときが1質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の保持材用無機質短繊維集積体。

【請求項3】 オキシ塩化アルミニウム水溶液と、シリカゾルおよび/または水溶性ポリシロキサンと、紡糸助剤とを混合して、アルミナ：シリカの質量比が74～86%：26～14%（両者の合計100%）で、粘度が500～2000mPa・sの紡糸原液を調製し、これを円周面に直径0.1～0.5mmの孔を複数個設けられてなる中空円盤から、該中空円盤を周速20～80m/secで回転させつつ、紡糸原液を1孔あたり5～30ml/hrで供給・吐出させて繊維化し、それを乾燥・集積・焼成することを特徴とする請求項1又は2記載の保持材用無機質短繊維集積体の製造方法。

【請求項4】 請求項1又は2記載の保持材用無機質短繊維集積体の内部空隙部に、有機質バインダーを含有させたシート状成形体からなることを特徴とする保持材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車排気ガス浄化用触媒コンバータ（以下、「触媒コンバータ」という。）の触媒単体や、ディーゼルパティキュレートフィルター（DPF）のハニカム等の保持材に用いられる無機質短繊維集積体とその製造方法、及びそれを用いた保持材に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、触媒コンバータは、内燃機関からの排気ガス中に含まれるCO、NO_x等の有害成分を無害化させるのに利用されている。触媒コンバータの構造は、例えば特開平11-82006号公報に示されているように、触媒単体とこの触媒単体の外側を覆う金属製シェルとの間に保持材が配置されてなるものであり、保持材の役割は触媒単体の振動等による破損防止と排気ガスのリーク防止等である。保持材は、燃費向上のための排気ガス高温化への対応、長時間の使用安定性等の観点から、アルミナ質繊維積層体が普及しつつある。

【0003】

近年、排気ガスの高温化は一段と進み、また実用化が進みつつあるDPFにおいては、捕集されたパティキュレートを1000℃程度で焼失させなければならぬので、保持材にはこれまで以上に高温下における耐久性が要求される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、アルミナ質繊維の耐熱温度は、加熱下での繊維の収縮率等から、1300～1700℃程度とされており、1000℃程度の雰囲気での使用には十分に対応できると考えられていた。ところが、本発明者らは、DPFの保持材のように、1000℃程度の加熱下で長期に圧縮力が加わるような場合には、疲労破壊やクリープ現象等に由来すると考えられる繊維の劣化が予想以上に著しく進んでいることを見いだした。このため、外見では異常が認められなくても、保持材の微細劣化によって復元力（反発圧力）が小さくなっており、ハニカムを十分な反発圧力を持って保持することができず、その部分から排気ガスがリークする恐れがあった。

【0005】

本発明の目的は、上記に鑑み、1000℃程度の加熱下で長期に圧縮力が加わるような場合でも、繊維劣化の小さい保持材を提供することである。また、本発明の他の目的は、その保持材を製造するのに用いられる無機質短繊維集積体とその製造方法を提供することである。本発明の目的は、特定組成の紡糸原液を特定構造の中空円盤から特定条件で吐出して繊維化し、それを乾燥・集積・焼成して無機質短繊維の集積体を製造することによって達成することができる。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、化学組成がアルミナ成分74～86質量%、シリカ成分26～14質量%、鉍物組成がムライト5～60質量%を含む無機質短繊維の集積体からなり、該集積体の平均繊維径が2～8 μ mで、本数の99%以上（100%を含む）が繊維径1.5～15 μ mの繊維で構成されており、比表面積が10m²/g以下であることをことを特徴とする保持材用無機質短繊維集積体である。この場合において、集積体50gを直径80mm×深さ150mmのステンレス製円筒容器に入れ、その上面に蓋をして圧力をかけていき、20MPaに達したら解放して、圧碎された無機質短繊維集積体の水簸分級を行ったときに、回収される繊維等の固形物が、水の流量0.50l/minのときが10質量%以下、流量1.38l/minのときが5質量%以下、流量5.54l/minのときが1質量%以下であることが好ましい。

【0007】

また、本発明は、オキシ塩化アルミニウム水溶液と、シリカゾルおよび/または水溶性ポリシロキサンと、紡糸助剤とを混合して、アルミナ：シリカの質量比が74～86%：26～14%（両者の合計100%）で、粘度が500～2000mPa・sの紡糸原液を調製し、これを円周面に直径0.1～0.5mmの孔を複数個設けられてなる中空円盤から、該中空円盤を周速20～80m/secで回転させつつ、紡糸原液を1孔あたり5～30ml/hrで供給・吐出させて繊維化し、それを乾燥・集積・焼成することを特徴とする上記保持材用無機質短繊維集積体の製造方法である。

【0008】

さらに、本発明は、上記保持材用無機質短繊維集積体の内部空隙部に、有機質バインダーを含有させたシート状成形体からなることを特徴とする保持材である。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0010】

本発明の保持材用無機質短繊維集積体（以下、単に「集積体」ともいう。）を構成している無機質短繊維の化学組成は、アルミナ成分74～86質量%、シリカ成分26～14質量%である。このような化学組成は、紡糸原液調製時のオキシ塩化アルミニウム水溶液とシリカゾルおよび／または水溶性ポリシロキサンとを、所望するアルミナ／シリカ比に混合することによって達成することができる。このような化学組成にすることによって、耐熱性が高く、高温排気ガスで劣化することも少なくなり、この集積体で製造された保持材は、圧縮力が印加された際、その反発圧力が大きくなるので、保持材の緩衝機能、触媒単体やハニカムの保持性能が向上する。ここで、アルミナ成分とシリカ成分の合計は100質量%であることが好ましいが、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 等を合計で1質量%未満まで許容できる。

【0011】

また、無機質短繊維の鉱物組成は、ムライト5～60質量%、好ましくは10～40質量%であり、残部はアルミナ、シリカに由来するスピネル型化合物、中間アルミナ、結晶性の低いシリカ鉱物、非晶質等の一種又は二種以上である。ムライトが5質量%未満であると、1000℃程度の加熱下、長期の圧縮保持での反発圧力は著しく低下する。また、60質量%を超えると、無機質短繊維の脆性的性質が顕著になって破壊が起こりやすくなり、保持材の緩衝機能が劣化しやすくなる。鉱物組成は、集積体の前駆体繊維の焼成温度を変えることによって調整することができる。ここで、ムライトの測定は $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折法によってムライトのピーク強度を求め、既知のムライト組成アルミナ短繊維のピーク強度で作成した検量線から求めることができる。

【0012】

本発明の集積体は、上記無機質短繊維の集合体であって、その平均繊維径が $2 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、しかもその本数の99%以上(100%を含む)が繊維径 $1.5 \sim 15 \mu\text{m}$ の繊維で構成されており、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

【0013】

集積体を構成している無機質短繊維の平均径が $2 \mu\text{m}$ 未満であると、それを用いて製造された保持材にその厚み方向に圧縮を行った場合の反発圧力が小さくなり、ハニカム等の保持力が不十分となる。また、平均径が $8 \mu\text{m}$ を超えると、無機質短繊維の脆性的性質が顕著になって破壊が起こりやすくなり、更には保持材の単位面積あたりの無機質短繊維の本数が少なくなって反発圧力が著しく低下し保持力が不十分となる。好ましい平均径は $2.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である。ここで、平均繊維径とは、1000本以上の無機質短繊維のSEM写真から計測した繊維径の平均値として定義される。

【0014】

また、集積体の本数の99%以上(100%を含む)が繊維径 $1.5 \sim 15 \mu\text{m}$ の繊維で構成されていないと、すなわち集積体を構成している繊維の繊維径が $1.5 \mu\text{m}$ 未満と $15 \mu\text{m}$ 超の合計が1質量%未満でないと、ハニカム等の保持力に機能しない繊維が多く含まれることとなり、それを用いて製造された保持材にその厚み方向に圧縮を行った場合の反発圧力が小さくなり、保持力が不十分となったり、無機質短繊維の脆性的性質が顕著になって保持材の緩衝機能の劣化が起こりやすくなる。好ましくは、繊維径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の繊維99%以上(100%を含む)で集積体が構成されていることである。集積体の本数の99%以上(100%を含む)の繊維径は、1000本以上の無機質短繊維のSEM写真から計測することができる。

【0015】

さらには、集積体の比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、無機質短繊維の脆性的性質が顕著になって、破壊が起こりやすくなり、保持材の緩衝機能の劣化が起こりやすくなる。好ましい比表面積は $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。比表面積はBET法により測定することができる。

【0016】

集積体の上記繊維径に関する調整は、紡糸原液の粘度 $500 \sim 20000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、中空円盤の円周に設けられる孔の直径 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 、1孔あたりの供給・吐出量 $5 \sim 30 \text{ ml/hr}$ 、中空円盤の周速 $20 \sim 80 \text{ m/sec}$ の範囲内において、それらの因子の1又は2以上を制御することによって行うことができる。

【0017】

このような集積体にあっても、試料 50 g を直径 $80 \text{ mm} \times$ 深さ 150 mm のステンレス製円筒容器に入れ、その上面に蓋をして圧力をかけていき、 20 MPa に達したら解放して、圧碎された無機質短繊維集積体の水簸分級（沈降分級法の一つ）を行ったときに、回収される繊維等の固形物が、水の流量 0.50 l/min のときが10質量%以下、流量 1.38 l/min のときが5質量%以下、流量 5.54 l/min のときが1質量%以下であるものが好ましい。特に好ましくは、水の流量 1.38 l/min のときに回収される固形物が1質量%以下、流量 5.54 l/min のときが0.1質量%以下である。

【0018】

ここで、水の流量 0.50 l/min とは球形 $30 \mu\text{m}$ に相当する分級点であり、流量 1.38 l/min とは球形 $50 \mu\text{m}$ 、流量 5.54 l/min とは球形 $100 \mu\text{m}$ に相当する分級点である。この手法を用いることで、集積体を構成している無機質短繊維の繊維径分布を容易に評価することが可能となり、各水の流量における回収物量が少ないものほど、ハニカム等の保持力が高まったものとなる。このような好適な集積体は、以下に説明する本発明の集積体の製造方法において、特に紡糸原液の粘度を $500 \sim 20000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、乾燥温度を $150 \sim 600^\circ\text{C}$ にコントロールすることによって製造することができる。

【0019】

本発明の集合体の製造方法について説明する。

【0020】

本発明においては、アルミナ分としてオキシ塩化アルミニウム水溶液、シリカ分としてシリカゾルおよび／または水溶性ポリシロキサンを用い、その成分割合

がアルミナ74～86質量%、シリカ26～14質量%となるように両者を混合し、更に紡糸助剤を添加して粘度500～20000mPa・sの紡糸原液を調製する。紡糸助剤としては、アルミナ、シリカ成分を含む溶液に粘度を与え、粘性を持たせるものであり、例えばポリビニルアルコール、でんぷん、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール等が用いられる。紡糸原液の粘度が500mPa・s未満では紡糸性が劣りショット発生の原因となり、また粘度が20000mPa・sを超えると、無機質短繊維の平均径が著しく太くなる。好ましい粘度は、1000～15000mPa・sである。

【0021】

ついで、この紡糸原液を、円周面に直径0.1～0.5mmの孔を複数個設けられた中空円盤内に、1孔あたり5～30ml/hrで供給し、そこから吐出させることによって繊維化される。この繊維化には、中空円盤を周速20～80m/secで回転させる。ここで、1孔あたりの供給・吐出量は、円盤に供給される紡糸原液の1時間あたりの供給量を、円盤の円周面上に設けられた孔数で割ることによって算出される。

【0022】

孔の直径が0.1mm未満では、紡糸原液の吐出圧力が高くなりすぎ、所望の繊維径とすることが困難となり、0.5mmを超えると紡糸性が劣りショット発生の原因となる。好ましくは0.2～0.3mmである。また、1孔あたりの供給量が5ml/hr未満であるか、回転円盤の周速が20m/sec未満であると、紡糸性が劣ってショット発生の原因となり、また1孔あたりの供給量が30ml/hrを超えると無機質短繊維の平均径が著しく太くなる。回転円盤の周速が80m/secを超えると、繊維が必要以上に細くなると共に、操業の困難性も伴いやすくなる。好ましい1孔あたりの供給量は10～20ml/hrであり、周速は40～60m/secである。孔数は、少なくとも200個以上、特に500個以上であることが生産性の点で好ましい。

【0023】

繊維化された前駆体繊維は、その後、乾燥され、集積され、焼成されて本発明の集積体となる。乾燥は、150～600℃の熱風により行うことが好ましい。

集積は、空気中に飛び出した前駆体繊維を下方より吸引等により集積することによって、また焼成は、ローラーハウス炉やウォーキングビーム炉等を用い、大気雰囲気下、最高温度を1300℃程度にすることによって行うことができる。

【0024】

本発明の保持材について説明すると、本発明の保持材は、本発明の集積体が有する内部空隙部に有機質バインダーを含有させたシート状成形体からなるものである。これによって、有機質バインダーによって拘束されていた力が、使用中の加熱による有機質バインダーの焼失によって解かれ、集積体が厚み方向に膨張して反発圧力を発生する。この反発圧力によって、DPFのハニカムや、触媒コンバータの触媒単体を保持し、ハニカムや触媒単体のずれ、脱落破損等を軽減させることができる。

【0025】

有機質バインダーを集積体の内部空隙部に存在させるには、抄造法によることが好ましい。抄造法では、丸網抄造機、長網抄造機等の連続抄造設備を用いる方法、抄造ボックスにスラリーを流し込むバッチ抄造法式、スラリーから平網で漉き上げる方式等を採用することができる。この際の有機質バインダーの混合は、予め無機短繊維と有機質バインダーを所定量混ぜてスラリーを抄造するか、無機質短繊維のみのスラリーを抄造しケーキとした後、その上方より有機質バインダー液をスプレーし下方より吸引するか、又はその両者を併用することなどによって行うことができる。

【0026】

ケーキの乾燥は、乾燥後の所望の厚みの40～100％に相当するクリアランスで保持し圧縮力をかけながら行うことが好ましい。バッチ式では、2枚の穴あき板の間に抄造ケーキと一定の板間隔を確保するためのライナーを挟み込み、乾燥機中で乾燥する方法などが採用され、連続式では、トンネル型乾燥機内に一定間隔で上下ローラーを設置し、この間に抄造ケーキを通して乾燥する方法などが採用される。

【0027】

有機質バインダーの含有量は、0.5～10重量％であることが好ましい。こ

れによって、触媒コンバータやDPF等が自動車の排気ガス等によって有機質バインダーが燃焼・焼失した際、保持材の厚み方向に膨張し、集積体の反発圧力が容易に発現する。有機質バインダーの含有量が0.5質量%未満ではこの効果が小さく、また10質量%を超えると、有機質バインダーは不完全燃焼の状態で焼失して、還元性ガスが発生し、自動車の排気系に設置されている各種センサー類の誤作動を起こさせる恐れがあるので別途対応が必要となる。

【0028】

有機質バインダーとしては、700℃以下の温度で焼失し、しかも集積体の反発圧力を抑え込むような粘着力を有するものが好ましい。例示すれば、アクリルエマルジョン、アクリルスチレンエマルジョン、酢ビエマルジョン、酢ビ・ベオバエマルジョン、EVAエマルジョン、エチレン・酢ビ・塩ビエマルジョン、酢ビアクリルエマルジョン、ポリエチレンエマルジョン、塩ビラテックス、エチレン・塩ビラテックス、塩化ビニリデンラテックス、ポリスチレンエマルジョン、ウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、エポキシエマルジョン、天然ゴムラテックス、ポリブタジエンラテックス、SBRラテックス、NBRラテックス、MBRラテックス、VPラテックス、クロロプレンラテックス、IRラテックス、ポリビニルアルコール、でんぷん等である。好ましくは、アクリルエマルジョン、変性アクリル系のエマルジョン、NBRラテックスであり、粘着力が高く、組み付け時の保持材の柔軟性も確保することができる。

【0029】

なお、抄造スラリーは、無機質短繊維と媒体を混合し流動化させることによって調製される。媒体は、水および／または有機媒体であり、有機媒体としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、アセトン、クロロホルム等の脂肪族系溶剤、テトラヒドロフラン等の複素環状系溶剤等が使用される。スラリー濃度、すなわちスラリー中の無機質短繊維の割合は、0.025～0.7質量%であることが好ましい。スラリー濃度が低すぎると生産性が悪くなり、高すぎるとスラリー中の繊維の分散が悪くなる。スラリー濃度がこの範囲にある場合、スラリー中の繊維の分散が良好となるため、保持材の各部における繊維量が均一と

なる。

【0030】

本発明の保持材は、触媒コンバータの触媒ハニカム、DPFのハニカムはもとより、高温耐火物用の目地材等としても使用することができる。

【0031】

【実施例】

以下、実施例、比較例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

【0032】

実施例1～5 比較例1～4

アルミナ分としてオキシ塩化アルミニウム水溶液、シリカ分としてシリカゾルを用い、アルミナ70～98質量%、シリカ30～2質量%となるように両者を混合し、さらに紡糸助剤としてポリビニルアルコールを添加して、粘度7000 mPa・sの紡糸原液を調製した。

【0033】

この紡糸原液を、円周面に直径0.3mmの孔を300個設けた直径150mmの中空円盤内に、1孔あたり20ml/hで供給し、この円盤を周速50m/secで回転させることにより紡糸原液を繊維状とした。回転円盤より飛び出た繊維状物は、550℃の熱風により乾燥固化させ、無機質短繊維の前駆体とした。その後、この前駆体繊維を、ローラーハウス炉にて大気中、最高温度が1300℃で焼成し、表1に示される無機質短繊維集積体を製造し、25mm×25mmに切断した。なお、鉱物組成の残部には、アルミナ、シリカに由来するスピネル型化合物、中間アルミナ、結晶性の低いシリカ鉱物、非晶質などの一種又は二種以上が確認された。

【0034】

ついで、切断後の無機質短繊維650gに水129kgを加え、繊維の切断が起こらないよう低速の攪拌を行い、スラリー濃度0.5質量%の無機質短繊維スラリーを調製し、その全量を底面網部の寸法が900mm×600mmの抄造ボックスに流し込み、底面網の下方より吸引により水を抜き抄造ケーキとした。吸引を続けながらケーキの上方より有機質バインダーとして、NBRラテックス（

日本ゼオン社製商品名「Nipol 1312」) を更にスプレーしケーキ全体に染みこませた。

【0035】

その後、これを2枚のステンレス製パンチングプレート（寸法：950mm×650mm×5mm、穴径：3mm、穴ピッチ：6mmの並列開き）の間に挟み、両側からクランプで押さえつけて抄造ケーキの厚みを6mmに固定したまま熱風乾燥機にて100℃で3時間乾燥し保持材を作製した。NBRラテックスの含有率は、NBR純分で6質量%であった。

【0036】

得られた保持材の性能評価をするため、電気炉にて700℃で焼成しバインダーを除去し、圧縮嵩密度（G. B. D）が0.15g/cm³、0.30g/cm³、0.45g/cm³ となるように圧縮し、室温で圧縮保持0時間後、室温で圧縮保持20時間後、更に1000℃の加熱下で圧縮保持20時間経過後の反発圧力を、圧縮試験機（エー・アンド・デイ社製「RTC-1210A」）を用いて測定した。さらに、それらの結果をもとに、1000℃の加熱下圧縮保持で10年経過後の推定反発圧力を累乗近似式から算出した。それらの結果を表1に示す。

【0037】

なお、表の保持材A～D欄に記載の反発圧力は次のとおりである。

A：室温下、各G. B. Dの圧縮保持で0時間経過した値

B：室温下、各G. B. Dの圧縮保持で20時間経過した値

C：1000℃の加熱下、各G. B. Dの圧縮保持で20時間経過した値

D：1000℃の加熱下、各G. B. Dの圧縮保持で10年間経過した推定値

【0038】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
製 造 条 件	原液粘度 (mPa・s)	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000
	造孔径 (mm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	一孔あたりの供給量 (ml/hr)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	周速 (m/sec)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	化学組成									
	アルミナ (質量%)	74	80	86	80	80	70	98	80	80
	シリカ (質量%)	26	20	14	20	20	30	2	20	20
	鈳物組成									
	ムライト (質量%)	30	30	30	5	60	30	15	0	70
	比表面積 (m ² /g)	2.3	2.8	3.6	4.6	1.8	2.9	35.2	57.0	2.8
機 質 短 織 維	平均繊維径 (μm)	3.1	3.2	3.0	3.3	2.9	3.1	3.4	2.7	3.3
	繊維全本数の99%の繊維径範囲 (μm)	1.9~	2.3~	2.0~	2.2~	1.8~	2.1~	2.3~	1.8~	2.2~
	回 収 量	9.0	9.4	9.4	9.2	8.9	9.7	9.6	9.2	9.4
	流 量 : 0.50 (l/min)	8.2	8.6	8.2	8.6	8.4	8.4	8.4	8.3	8.2
	流 量 : 1.38 (l/min)	0.56	0.61	0.64	0.64	0.77	0.67	0.42	0.68	0.55
	流 量 : 5.54 (l/min)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	G.B.D=0.15 (g/cm ³)	48	46	44	40	42	38	22	40	38
	A G.B.D=0.30 (g/cm ³)	370	365	345	335	360	320	220	350	350
	G.B.D=0.45 (g/cm ³)	900	890	880	875	870	860	680	890	830
	G.B.D=0.15 (g/cm ³)	30	34	32	30	30	26	18	16	24
保 持 材	B G.B.D=0.30 (g/cm ³)	310	320	310	295	310	220	180	185	220
	G.B.D=0.45 (g/cm ³)	770	800	790	760	770	600	540	550	585
	G.B.D=0.15 (g/cm ³)	22	26	24	24	22	8	10	10	14
	C G.B.D=0.30 (g/cm ³)	220	245	230	205	210	60	60	54	120
	G.B.D=0.45 (g/cm ³)	480	490	485	465	470	220	180	125	310
	G.B.D=0.15 (g/cm ³)	15	20	20	20	15	1	5	5	10
	D G.B.D=0.30 (g/cm ³)	150	190	170	145	145	20	25	15	30
	G.B.D=0.45 (g/cm ³)	300	320	315	300	310	80	65	30	45

【0039】

実施例6～14 比較例5～12

オキシ塩化アルミニウム水溶液とシリカゾルを、アルミナ80質量%、シリカ20質量%となるように混合し、更に紡糸助剤としてポリビニルアルコールを添加して粘度500～15000mPa・sの紡糸原液を調製した。

【0040】

この紡糸原液を、直径0.05～1.0mmの範囲で種々変えた孔を円周面に200個設けた中空円盤内に、1孔あたり2～60ml/minで供給し、この円盤を周速10～90m/secで回転させることにより紡糸原液を繊維状とした。これを実施例1と同様に乾燥固化させて前駆体とし、次いで焼成を行って表2、3に示される無機質短繊維を製造し、実施例1と同様にして反発圧力を測定した。それらの結果を表2、3に示す。

【0041】

【表2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
製	原液粘度 (mPa・s)	500	3000	15000	3000	3000	3000	3000	3000
造	孔径 (mm)	0.3	0.3	0.3	0.1	0.5	0.3	0.3	0.3
条	一孔あたりの供給量 (ml/hr)	20	20	20	20	20	30	20	20
件	周速 (m/sec)	40	40	40	40	40	40	20	80
無機質短繊維	化学組成	アルミナ (質量%)	80	80	80	80	80	80	80
		シリカ (質量%)	20	20	20	20	20	20	20
		鉱物組成	ムライト (質量%)	30	30	30	30	30	30
		比表面積 (m ² /g)	2.3	3.2	3.3	2.7	2.9	3.0	3.1
短繊維	平均繊維径 (μm)	2.3	3.6	6.6	2.5	6.6	7.0	5.7	2.4
	繊維全本数の99%の繊維径範囲 (μm)	1.7~	2.3~	3.0~	1.6~	2.4~	3.0~	2.1~	1.7~
	回収量 (質量%)	7.9	9.4	9.8	8.3	9.7	9.8	9.6	8.1
	流量: 0.50 (l/min)	7.6	8.6	9.8	8.2	9.4	9.3	9.2	7.3
保持材	流量: 1.38 (l/min)	0.42	0.50	0.95	0.55	0.95	0.88	0.68	0.55
	流量: 5.54 (l/min)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	A G.B.D=0.15 (g/cm ³)	42	44	40	40	42	40	40	42
	B G.B.D=0.30 (g/cm ³)	350	360	340	355	340	335	340	350
	C G.B.D=0.45 (g/cm ³)	860	890	850	870	840	840	845	860
	D G.B.D=0.15 (g/cm ³)	34	36	30	34	34	30	30	32
	E G.B.D=0.30 (g/cm ³)	300	320	295	310	300	300	305	315
	F G.B.D=0.45 (g/cm ³)	770	775	750	765	760	765	765	755
	G G.B.D=0.15 (g/cm ³)	22	24	20	20	20	20	20	20
	H G.B.D=0.30 (g/cm ³)	220	240	205	210	205	215	215	220
	I G.B.D=0.45 (g/cm ³)	480	500	470	480	465	465	470	480
	J G.B.D=0.15 (g/cm ³)	25	20	20	15	20	20	20	15
	K G.B.D=0.30 (g/cm ³)	160	185	150	145	150	155	160	155
	L G.B.D=0.45 (g/cm ³)	320	335	305	320	305	300	310	320

【 0 0 4 2 】

【表3】

		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
製 造 条 件	原液粘度 (mPa・s)	300	30000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
	孔径 (mm)	0.3	0.3	0.05	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3
	一孔あたりの供給量 (ml/hr)	20	20	20	20	2	60	20	20
	周速 (m/sec)	40	40	40	40	40	40	10	90
無 機 質	化学組成								
	アルミナ (質量%)	80	80	80	80	80	80	80	80
	シリカ (質量%)	20	20	20	20	20	20	20	20
	珪物組成	30	30	30	30	30	30	30	30
機 質 短 維	比表面積 (m ² /g)	2.9	4.3	2.8	3.2	2.8	3.6	4.2	3.0
	平均繊維径 (μm)	1.3	16.2	1.2	11.0	1.3	13.4	11.6	1.2
	繊維全本数の99%の繊維径範囲 (μm)	1.0~	8.4~	0.4~	6.5~	0.4~	7.7~	6.9~	0.4~
	回収量 (質量%)	5.1	23.3	3.3	18.6	3.5	24.1	17.6	3.7
保 持 材	A	流量: 0.50 (l/min)	29.3	25.8	24.7	23.4	26.8	19.8	4.6
		流量: 1.38 (l/min)	11.2	8.25	0.29	8.15	9.26	8.22	0.28
		流量: 5.54 (l/min)	2.50	1.50	0.01	1.50	1.55	1.55	0.01
	B	G.B.D=0.15 (g/cm ³)	22	18	20	20	20	20	20
		G.B.D=0.30 (g/cm ³)	200	195	210	190	205	210	205
		G.B.D=0.45 (g/cm ³)	700	680	705	685	700	700	710
	C	G.B.D=0.15 (g/cm ³)	18	14	16	14	16	16	18
		G.B.D=0.30 (g/cm ³)	180	180	185	175	185	180	180
		G.B.D=0.45 (g/cm ³)	565	570	585	565	530	550	560
	D	G.B.D=0.15 (g/cm ³)	12	8	12	10	10	10	10
		G.B.D=0.30 (g/cm ³)	60	50	64	56	54	60	54
		G.B.D=0.45 (g/cm ³)	120	100	125	110	95	115	120
反発圧力 (kPa)		G.B.D=0.15 (g/cm ³)	10	5	10	5	5	5	5
		G.B.D=0.30 (g/cm ³)	20	20	30	20	20	20	15
		G.B.D=0.45 (g/cm ³)	45	25	40	30	25	30	30

【 0 0 4 3 】

表 1 ～ 3 より、本発明の実施例の集積体とそれを用いて製造された保持材は、比較例と比べて、室温での圧縮保持で 2 0 時間経過後はもとより、1 0 0 0 ℃加熱下で圧縮保持 2 0 時間経過後の反発圧力低下の抑制効果が大きい（繊維劣化が小さい）ことがわかる。さらには、1 0 0 0 ℃加熱下で圧縮保持 1 0 年経過後の推定反発圧力を比べてみると、比較例では繊維劣化により、ほとんど反発圧力を有していない（ハニカム等を十分な反発圧力を持って保持することができず、その部分から排気ガスがリークする恐れがある）のに対し、本発明の保持材は、反発圧力低下の抑制効果が大きいことがわかる。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、1 0 0 0 ℃程度の加熱下で長期の圧縮保持でも繊維劣化の小さい集積体と、それを用いた触媒コンバータの触媒単体、DPF のハニカム等の保持材が提供される。また、本発明の集積体の製造方法によれば、上記特性を有する集積体を容易に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1000℃程度の加熱下で長期の圧縮保持でも繊維劣化の小さい集積体と、それを用いた触媒コンバータの触媒単体、DPFのハニカム等の保持材を提供する。

【解決手段】 化学組成がアルミナ成分74～86質量%、シリカ成分26～14質量%、鉍物組成がムライト5～60質量%を含む無機質短繊維の集積体からなり、該集積体の平均繊維径が2～8 μ mで、本数の99%以上（100%を含む）が繊維径1.5～10 μ mの繊維で構成されており、比表面積が10m²/g以下であることをことを特徴とする保持材用無機質短繊維集積体。その製造方法及びこの集積体に有機バインダーを含有させたシート状成形体からなる保持材。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-190348
受付番号	50200953455
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成14年 7月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月28日

次頁無

特願2002-190348

出願人履歴情報

識別番号

[000003296]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

氏 名

電気化学工業株式会社

2. 変更年月日

2000年12月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

氏 名

電気化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.